Ueber das Verhalten

der

Selensäure zum Aethylalkohol,

die

Aetherselensäure und einige ihrer Salze

etc. etc.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde in Göttingen

von

Christian Fabian.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

AUGSBURG, 1860.
Gedruckt bei Albr. Volkhart.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0111

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Wöhler

als geringes Zeichen seiner Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Unsere Kenntniss des Selens und seiner Verbindungen ist in neuerer Zeit durch vielfache interessante und wichtige Beobachtungen [1]) bereichert worden; viele Lücken in seiner Geschichte sind dadurch ausgefüllt, und neue Belege für die so nahen Beziehungen des Selens zum Schwefel gewonnen worden. Auch die folgenden Seiten, die ich einer hohen philosophischen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, und welche das Verhalten der Selensäure zum Aethylalkohol behandeln, sind vielleicht geeignet, die bisherigen Beobachtungen über die so auffallende Analogie, dieser beiden Metalloide zu vervollständigen.

Mit besonderem Vergnügen benütze ich gleich hier die Gelegenheit, um meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Wöhler, nicht nur für das rege Interesse, welches derselbe jederzeit dem Fortschritte dieser Arbeit widmete, sondern auch für das Wohlwollen und die Güte, mit welcher derselbe im Verlauf meines mehrjährigen Studiums mir fortwährend belehrend zur Seite stand, meinen wärmsten Dank öffentlich auszusprechen.

---

[1]) Ich erinnere hier an die zahlreichen Untersuchungen, die aus dem Göttinger Universitäts-Laboratorium hervorgegangen sind. — Hofacker über Selennatriumantimoniat. Ann. d. Chem. Bd. 107, p. 6. — Little über Selenmetalle. ebd. Bd. 112, p. 211. — Espenschied. über Stickstoffselen. ebd. 113, p. 103. — Wohlwill Beobachtungen über einige selensaure Salze. ebd. Bd. 114, p. 169. — Neger über einige Selencyanverbindungen, Inauguraldissertation. Göttingen 1860.

Es ist bekannt, dass bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Aethylalkohol je nach den obwaltenden Umständen die verschiedenartigsten Producte, bald Aethylaether, bald Aetherschwefelsäure, bald Elaylgas, auftreten.

Jede dieser Verbindungen besitzt so ausgezeichnete Eigenschaften, und ihre resp. Bildungsweise ist von solch eigenthümlichen Umständen begleitet, dass es nicht überraschen kann, wenn sie, seitdem man überhaupt angefangen hat, sich wissenschaftlich mit Chemie zu beschäftigen, der Gegenstand der vielfältigsten und gründlichsten Untersuchungen gewesen sind.

Es sei mir vergönnt, in der Kürze auf das für die nachfolgenden Untersuchungen massgebende Verhalten der Schwefelsäure zum Alkohol, sowie auf die Geschichte der hier hauptsächlich in Frage kommenden Verbindungen etwas näher einzugehen.

Wird ein Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Alkohol erhitzt, so geräth dasselbe zwischen $120 - 140^0$ in's Sieden, entwickelt zunächst etwas unveränderten Weingeist, hierauf Aether, dann zwischen $140 - 160^0$ vorherrschend Aether und Wasser, und wenn endlich durch fortgesetzte Zersetzung von Weingeist die Schwefelsäure relativ überwiegend geworden ist, über 160^0 Elaylgas und schweflige Säure, während eine schwarze huminartige Substanz zurück bleibt. Trägt man dagegen Sorge, dass zu dem im Sieden befindlichen Gemisch im gleichen Verhältniss, wie der gebildete Aether abdestillirt, Weingeist nachfliesst, so bildet sich weder Elaylgas, noch schweflige Säure, son-

dern der Alkohol liefert dem Verhältniss, wie er einströmt, entsprechend Aether und Wasser, so dass eine gegebene Menge Schwefelsäure im Stande ist, ein grosses Quantum Alkohol in Aether zu verwandeln. Auf letzteres Verhalten gründet sich die zur Zeit allgemein angewandte Darstellungsweise des Aethers.

Die ersten Beobachtungen über die Bildung des Aethers aus Alkohol und Schwefelsäure sollen nach verschiedenen Autoren bald ins 13te, bald ins 15te, bald ins 16te Jahrhundert fallen. — Angaben, welche uns aus jenen Zeiten von Raymund Lull [1]) (13. Jahrhundert), Basilius Valentinus (15. Jahrhundert) u. a. erhalten sind, lassen es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass schon diese Chemiker Schwefelsäure auf Alkohol einwirken liessen, indessen erhält aus jenen Angaben nicht mit Gewissheit, ob ihnen wirklich der Aether bekannt war.

Valerius Cordus (1540) scheint der Erste gewesen zu sein, welcher eine Vorschrift zur Darstellung des Aethers, seines Oleum vitrioli dulce, veröffentlichte. Diese Vorschrift, nach welcher gleiche Theile Weingeist und Vitriolöl zwei Monate lang digerirt, und dann destillirt werden sollten, wurde in die erste deutsche, zu jener Zeit von Valerius Cordus bearbeitete Pharmacopoe des Dispensatorii pharmacorum omnium aufgenommen.

In der Folge erwähnen zwar Libav 1595 und Willis 1675 dieses Präparates noch, übrigens verlor sich die Kenntniss desselben fast vollständig, und erst 1730 lenkte Frobenius von neuem die Aufmerksamkeit darauf. Die Vorschrift, welche dieser Chemiker zur Bereitung des Aethers gab, weicht von der des Valer. Cordus in so fern ab, als er vorschreibt den nach der Destillation in der Retorte bleibenden Rückstand von neuem mit Weingeist zu destilliren, und dieses so häufig zu wiederholen, als man noch Aether erhalte. Die nun folgenden Arbeiten von Stahl, Fr. Hoffmann, Pott u. a. beschreiben die Erscheinungen, welche bei der Bereitung des Aethers stattfinden, bereits näher, und schlagen verschiedene Mittel zur Reinigung desselben vor. Hoffmann rieth zur Entfernung der anhängen-

[1]) Kopp Geschichte der Chemie. Bd. 4, pag. 299.

den Säure das Destillat über Alkali zu rectificiren. Pott schlug vor, bei der Darstellung zur Abscheidung des zuerst übergehenden Alkohol's fractionirte Destillation anzuwenden. — Lowitz 1796 lehrte endlich durch Anwendung von Chlorcalcium völlig reinen Aether darzustellen.

Welche Ansichten die ersten Beobachter des Aethers über dessen Bildung und Constitution hatten, ist bei den ungenauen Angaben kaum zu entscheiden. Wenn man indessen auf die dem Aether beigelegten Namen, wie Oleum vitrioli dulce (Valer. Cordus) Spiritus vitrioli antepilepticus Werth legen darf, so scheint es allerdings, als ob man die Schwefelsäure als einen wesentlichen Bestandtheil desselben ansah. Deutlich spricht dieses Libav 1595 aus, indem er sagt, das Vitriolöl und nicht der Alkohol werde bei der Aetherbereitung in ein süsses Oel verwandelt. Willis (1675) hält dagegen den Aether für den eigentlichen brennbaren Bestandtheil des Alkohols. — Fr. Hoffmann (1732) stellte zwei verschiedene Ansichten über die Bildung sowie die Constitution des Aethers auf. — Nach der einen sollte derselbe versüsste Vitriolsäure sein, und in seiner Zusammensetzung Schwefelsäure als wesentlichen Bestandtheil enthalten, nach der andern sollte jener aus dem Weingeist dadurch hervorgehen, dass der aus einem ölartigen Körper, (dem Aether) und Wasser bestehende Weingeist in diese Bestandtheile zerlegt werde. — Macquer sowie Bergmann, beiderseits jedoch in modificirter Weise, schlossen sich der letztern, die andern Chemiker dagegen der erstern Ansicht Hoffmann's an. Eine Menge Versuche wurden angestellt, um wo möglich einen Gehalt von Schwefelsäure im Aether zu entdecken, so namentlich von Scheele 1782 und von Hermbstädt 1786. Ersterer erhielt bei wiederholten Untersuchungen widersprechende Resultate, so dass er nicht zu entscheiden wagte, ob Schwefelsäure als ein wesentlicher Bestandtheil zu betrachten sei oder nicht. — Hermbstädt dagegen behauptete mit Hülfe von Salpetersäure Schwefelsäure aus dem Aether dargestellt zu haben. — Pelletier bestritt das Eingehen von Schwefelsäure in die Zusammensetzung des Aethers, er sah denselben als oxydirten Alkohol an, die Schwefelsäure sollte nach ihm Sauerstoff an den Weingeist abgeben, und erstere dadurch zu schwef-

liger Säure oder Schwefel desoxydirt werden. — Fourcroy (1794) glaubte, der Aether enthalte weniger Wasserstoff, als der Alkokol, und würde gebildet, indem ein Theil Sauerstoff der Schwefelsäure sich mit einem Theil Wasserstoff des Alkohols zu Wasser vereinige. — Fourcroy verliess indessen diese Ansicht bald wieder, und in Verbindung mit Vauquelin stellte er nun jene Theorie der Aetherbildung auf, welche trotz anfänglichen Widerspruchs für lange Zeit zur ausschliesslichen Geltung gelangte. — Nach der Ansicht dieser Chemiker sollte die Aethererzeugung im Wesentlichen darauf beruhen, dass die Schwefelsäure dem Alkohol die Elemente des Wassers entziehe. Sie beobachteten richtig, dass die Schwefelsäure bei der Aetherbildung nicht verändert werde, und dass mit dem Auftreten des Aethers auch das von Wasser gleichzeitig stattfinde. — Sie sahen den Aether und das Wasser nicht, wie dieses bisher vielfach geschehen, als die näheren Bestandtheile des Alkohols an, sondern glaubten, durch die prädisponirende Affinität der Schwefelsäure zum Wasser würde dem Alkohol Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden, entzogen.

Wenn diese, von Fourcroy und Vauquelin aufgestellte Theorie anfangs Bekämpfung fand, so lag der Grund darin, dass man sich nicht so leicht von der so vielfach verbreiteten Ansicht, der Aether enthalte eine Oxydationsstufe des Schwefels, loszusagen vermochte. Erst als V. Rose auf die unzweideutigste Weise darthat, dass weder Schwefel noch irgend eine Verbindung desselben in ihm enthalten sei, und nachdem es gelungen war, den Aether auch mit andern Substanzen als Schwefelsäure darzustellen, kam die Ansicht jener Chemiker zur allgemeinen Geltung. — Nicht wenig trug Gay Lussac 1815 zur Befestigung dieser Theorie bei, indem er durch sehr genaue Untersuchungen nachwies, dass der sorgfältig entwässerte Alkohol auf dieselbe Menge ölbildendes Gas noch einmal so viel Wasser enthalte, als der Aether, dass also bei der Bildung des letztern dem Weingeist die Hälfte des Wassers durch die Schwefelsäure entzogen werden müsse. — Darüber, dass dieses das Resultat der Umwandlung von Alkohol in Aether ist, hat die Chemie längst mit positiver Gewissheit entschieden, wie aber diese Umwandlung vor sich geht, ob die Schwe-

felsäure durch Wasserentziehung, ob durch Contact den Weingeist in Aether und Wasser zerlegt, oder ob sich zuerst Aetherschwefelsäure bildet, welche dann ihrerseits durch Zersetzung den Aether liefert, diess sind Fragen, über welche vielfach verschiedene Ansichten aufgestellt wurden.

Die Mehrzahl der Chemiker, die sich mit der Untersuchung des Aetherbildungsprozesses beschäftigten, unter ihnen Liebig, Magnus, H. Rose, Dumas, Gerhard, sehen die Bildung und Zersetzung der Aetherschwefelsäure als wesentliche Momente bei der Aethererzeugung an, und in Folge der Untersuchungen von Wiliamson u. a. ist die Giltigkeit dieser Annahme wohl als ausser Frage gestellt zu betrachten.

Es möge mir gestattet sein, ehe ich auf die, in die neueste Zeit fallenden, Forschungen über die Bildung des Aethers näher eingehe, zunächt mit einigen Worten der Bildungsweise, sowie der Geschichte der Aetherschwefelsäure zu gedenken.

Fügt man einem bestimmten Gewicht concentrirter Schwefelsäure rasch eine gleiche Menge Weingeist hinzu, fällt, nach dem mit Wasser verdünnt wurde, durch Chlorbarium, sammelt, wäscht, trocknet und wägt den Niederschlag, so ergibt sich, dass die gefundene Menge Barytsalz dem angewandten Gewicht Schwefelsäure in keiner Weise entspricht, im Gegentheil ist die gefundene Menge nicht die Hälfte von der, die sich durch Rechnung ergibt. In der That ist aus Alkohol und Schwefelsäure unter Ausscheidung von Wasser eine neue Säure, die Aetherschwefelsäure, entstanden, welche Barytsalze nicht zu fällen vermag.

Sättigt man ein bis etwa auf 100^0 erhitztes Gemisch aus ungefähr gleichen Theilen Weingeist und Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt, filtrirt vom gebildeten schwefelsauren und überschüssigen kohlensauren Baryt ab, so gibt die Flüssigkeit beim allmähligen Verdunsten an der Luft oder im luftverdünnten Raum unter günstigen Umständen schön grosse Krystalle des zwei- und eingliedrigen Systems, welche das Barytsalz jener neu gebildeten Säure sind, und aus welcher sich die letztere durch eine aequivalente Menge Schwefelsäure im freien Zustande abscheiden lässt. —

Dabit erklärte 1800 in Uebereinstimmung mit Fourcroy's erster Ansicht, die Aetherbildung beruhe auf einer Oxydation des Alkohols. Die Schwefelsäure sollte nach ihm Sauerstoff an jenen abtreten, und dadurch in eine zwischen der schwefligen und Schwefelsäure liegende Oxydationsstufe verwandelt werden. — Fourcroy und Vauquelin entgegneten hierauf, dass dieser Dabit'schen Theorie jegliche Stütze fehle, da die Existenz jener Oxydationsstufe, in welche die Schwefelsäure übergehen sollte, nicht nachgewiesen sei. Dies war Veranlassung, dass Dabit Versuche anstellte, um womöglich jene Säure nachzuweisen. In der That gelang es ihm auch, aus dem Rückstand von der Aetherbereitung, sowohl mit Kalk als mit Baryt, lösliche krystallisirbare Salze, in welchen er einen Gehalt von Schwefel nachwies, darzustellen. — Obgleich nun Dabit schon die Beobachtung machte, dass die Salze organische Materie enthielten, so sah er diese doch nicht als wesentlich an. — Seiner aufgestellten Theorie gemäss, betrachtete er die Säure jener Salze als die Oxydationsstufe des Schwefels, in welche sich die Schwefelsäure nach Abgabe von Sauerstoff verwandeln sollte, und glaubte seine Aetherbildungstheorie damit bewiesen zu haben. —

Inzwischen hatte sich die von Fourcroy und Vauquelin aufgestellte Theorie derartig befestigt, dass die vermeintliche Beweisführung Dabit's nicht vermochte, seiner Theorie Eingang zu verschaffen; im Gegentheil, seine Entdeckung gerieth in vollkommene Vergessenheit. Erst 1819, als Sertürner über die Beobachtung drei verschiedener, aber nahverwandter Säuren, welche sich bei geeigneten Umständen aus Alkohol und Schwefelsäure bilden sollten, und die er als 1te, 2te und 3te Schwefelweinsäure unterschied, berichtete, und nachdem A. Vogel 1819 die Existenz einer dieser Säuren, der heutigen Aetherschwefelsäure, bestätigt hatte, erinnerte man sich der Beobachtungen Dabit's von Neuem. — In der That kann es kaum noch irgend einem Zweifel unterliegen, dass die Säure, welche jener Chemiker unter Händen hatte, Schwefelweinsäure gewesen ist.

A. Vogel, welcher sehr sorgfältige Untersuchungen über die Natur dieser Säure anstellte, kam zu dem Schluss, dass sie aus einem ätherischen Oel und Unterschwefelsäure zusammengesetzt sei. Dieser

Ansicht über die Constitution trat Gay Lussac 1820 bei. — Heeren [1]) 1826, und Dumas und Boullay [2]) 1827, nahmen ebenfalls an, die Säure enthalte Unterschwefelsäure, jedoch in Verbindung mit dem nach ihren Untersuchungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Weinöl. —

Von den Chemikern, welche sich bisher mit der Untersuchung der Aetherschwefelsäure beschäftigt hatten, wurde dieser Säure ein Einfluss auf die Aetherbildung in keiner Weise eingeräumt. — Hennel [3]), welcher die fragliche Säure als aus wasserfreier Schwefelsäure und einem Kohlenwasserstoff zusammengesetzt ansah, was übrigens durchaus im Widerspruch steht mit seinen bei der Analyse erhaltenen Resultaten, war der Erste, welcher derselben eine wesentliche Rolle bei der Aetherbildung zuschrieb. — Serullas [4]), der abweichend von Hennel's Ansicht die Schwefelweinsäure als sauern schwefelsauren Aether, oder als neutralen schwefelsauren Aether in Verbindung mit Schwefelsäurehydrat betrachtete, vermuthete ebenfalls, diese Säure möchte eine Hauptbedingung der Aetherbildung sein. — Den jetzt folgenden ausgezeichneten Arbeiten von Liebig, Magnus, Gerhardt u. a. war es vorbehalten, den Einfluss der Aetherschwefelsäure auf die Aether-Erzeugung näher darzuthun, ja man kann wohl sagen, ausser Zweifel zu stellen. — Den Vorgang bei der Aether-Erzeugung erklärt Liebig [5]) in folgender Weise: „Die Bildung der sich über 100° C. in Schwefelsäure, Wasser und Aether zersetzenden Aetherschwefelsäure geht der des Aethers voraus. — Lässt man zu dem bei 140° siedenden Gemisch aus Alkohol und Schwefelsäure fortwährend Weingeist nachfliessen, so bewirkt derselbe da, wo er einströmt, eine Abkühlung unter 124°, und gibt dadurch zur Bildung von Aetherschwefelsäure Gelegen-

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 7, p. 139.
[2]) ebd. Bd. 12, „ 99.
[3]) ebd. Bd. 9, „ 12. Bd. 14, p. 373.
[4]) ebd. Bd. 15, „ 20.
[5]) Ann. Ch. Ph. Bd. 9, „ 31.
„ „ Bd. 30, „ 129.
„ „ Bd. 32, „ 40.

heit, da aber die Flüssigkeit in fortwährender wallender Bewegung sich befindet, so mischt sich die gebildete Säure sofort mit der heisseren Flüssigkeit, und wird dadurch in der eben angegebenen Weise zerlegt. — Aether und Wasser dunsten ab, während Schwefelsäure mit neu einfliessendem Alkohol wiederum Aetherschwefelsäure bildet. An den Punkten, wo sich durch Zerlegung der Aetherschwefelsäure Aetherdampf bildet, kann kein Wasser verdunsten, da hier neben Schwefelsäurehydrat wasserfreie Schwefelsäure in dem Augenblicke der Zersetzung auftritt, die das Wasser sofort bindet. — Beim Aufsteigen der sehr heissen Aetherdämpfe in der Flüssigkeit beladen sich diese mit Wasser, welches der verdünnten Schwefelsäure entzogen wird, und daher gehen Aether und Wasser gleichzeitig nebeneinander über. Die Bildung des Aethers und die Ausscheidung des Wassers sind demnach auf zwei verschiedene Momente zurückzuführen."

Williamson [1]) hat das Verdienst, die vermittelnde Rolle der Aetherschwefelsäure bei der Aethererzeugung auf die schlagendste Weise dargethan zu haben. — Es ist klar, dass wenn die Aetherbildung auf der Entstehung und Wiederzersetzung der Aetherschwefelsänre beruht, die zu Ende eines lang anhaltenden Aetherbildungsprozesses vorhandene Aetherschwefelsäure nicht mehr dieselbe sein kann, wie zu Anfang der Operation. Den Beweis für diese Folgerung liefert Williamson durch folgenden sinnreichen Versuch. Amylschwefelsäure, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylalkohol dargestellt, wurde unter fortdauernden Zufluss von Aethyl-Alkohol in gleicher Weise behandelt, wie dieses bei der Aetherdarstellung üblich ist. — Bei der Untersuchung des Rückstandes ergab sich, dass von der ursprünglich hineingebrachten Amylschwefelsäure keine Spur mehr vorhanden war, statt derselben fand man nur Aethylschwefelsäure, — Das Destillat dagegen, namentlich die zuerst übergegangenen Antheile, bestanden aus Aethyl-Amyläther, der später übergehende Theil hingegen aus gewöhnlichem Aethyläther.

Die Aetherbildungstheorie, welche Williamson in Folge seiner umfassenden Beobachtungen aufstellte, zeichnet sich in der That vor

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. 52, p. 336. Bd. 55, p. 257.

allen bis dahin aufgestellten Theorien eben so sehr durch grosse Einfachheit als Klarheit aus. Nach der Anschauungsweise dieses Gelehrten ist die Aethererzeugung die Folge einer jener höchst einfachen Umsetzungen, wie wir sie in analoger Weise sowohl im Gebiete der unorganischen, als auch der organischen Chemie sehr häufig beobachten.

Die folgenden Gleichungen werden jene Theorie zur Genüge verdeutlichen.

$$\underset{\text{Schwefelsäurehydrat}}{S^2O^4\}O^4} + \underset{\text{Alkohol}}{C^4H^5\}O^2} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{S^2O^4\}O^4} + \underset{\text{Wasser.}}{H\}O^2}$$

Die so gebildete Aetherschwefelsäure setzt sich mit einem neuen Molekül Weingeist in Aether und Schwefelsäurehydrat um.

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{S^2O^4\}O^4} + \underset{\text{Alkohol}}{C^4H^5\}O^2} = \underset{\text{Schwefelsäurehydrat}}{S^2O^4\}O^4} + \underset{\text{Aether.}}{C^4H^5\}O^2}$$

Die Entstehung des Aethyl-Amyläthers, sowie die spätere des Aethyläthers mittelst Amylschwefelsäure findet nach dieser Interpretation ebenfalls eine äusserst einfache Erklärung.

$$\underset{\text{Amylschwefelsäure}}{S^2O^4\}O^4} + \underset{\text{Aethyl-Alkohol}}{C^4H^5\}O^2} = \underset{\text{Schwefelsäurehydrat}}{S^2O^4\}O^4} + \underset{\text{Amyl-Aethyl-Aether.}}{C^{10}H^{11}\}O^2}$$

Die regenerirte Schwefelsäure trifft mit dem einfliessenden Aethyl-Alkohol zusammen und bildet mit diesem nun in gleicher Weise Aethylschwefelsäure und schliesslich Aether, wie diess bei freier Schwefelsäure der Fall ist.

Da Williamson zur Erklärung seiner Beobachtungen, die damals noch im Aufkeimen begriffene, wenig anerkannte Gerhardt'sche Typentheorie mit all ihren Consequenzen anwandte, so fehlte es nicht, dass die in vielfacher Hinsicht so ausgezeichneten Arbeiten dieses Chemikers dennoch von einzelnen Seiten eifrige Bekämpfung fanden. —

Namentlich waren es Wrigton [1]) und Kolbe [2]), welche sehr gegen die von Williamson aufgestellte Theorie eiferten.

Von den Arbeiten, worin gleichfalls die Bildung und Zersetzung der Aetherschwefelsäure als wesentliche Bedingung der Aetherbildung angesehen wurde, erwähne ich noch die von H. Rose [3]) und Chancel [4]).

Während letzterer die Anschauung Williamson's in Bezug auf die Erzeugung des Aethers theilte, stellte ersterer die Ansicht auf, das Wasser sei im Stande, bei der Aetherbereitung die Rolle einer Basis zu spielen; das Aethyl-Oxyd soll durch dasselbe aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure ausgetrieben werden, ähnlich wie z. B. beim Kochen von gewissen Ammoniaksalzen mit Wasser, Ammoniak ausgetrieben, und Wasser dafür aufgenommen wird.

Andererseits fehlt es nicht an ausgezeichneten Chemikern, welche den Einfluss der Aetherschwefelsäure auf die Aethererzeugung als unwesentlich ansehen. Mitscherlich [5]) geht von der Ansicht aus, dass die Schwefelsäure gleich vielen andern Körpern das Vermögen besitze, durch blosse Berührung bei 140° das Zerfallen des Alkohols in Aether und Wasser zu bewirken. Er vergleicht diese Erscheinung mit der noch unerklärten Wirkung des Braunsteins auf Wasserstoffhyperoxyd etc. Graham [6]) erklärt die Aetherbildung auf ähnliche Weise. Er sagt: „Sowie die Schwefelsäure im Stande sei, unter geeigneten Umständen Terpentinöl in zwei andere Kohlenwasserstoffe, in Colophen und Tereben, zu zerlegen, vermöge dieselbe auch in Folge einer eigenthümlichen, ihr innewohnenden Wirkung, die er „polymerisirend“ nannte, aus Alkohol Wasser und Aether zu bilden.

Als eine in ihrer Art eigenthümliche Erklärung der Aether-Erzeugung ist noch eine von Mohr [7]) angegebene zu erwähnen. Da

[1]) Ann. Chem. Ph. Bd. 90, p. 36.
[2]) ebd. Bd. 90, p. 46, auch dessen ausführliches Lehrbuch der der organischen Chemie. Bd. 1, p. 110.
[3]) Journal für prakt. Chemie. Bd. 19, p. 46.
[4]) ebd. Bd. 51, p. 316.
[5]) Pogg. Ann. Bd. 31, p. 281.
[6]) Ann. Ch. Ph. Bd. 75, p. 108.
[7]) Berzelius Jahresbericht, 30. Jahrg., p. 455.

dieselbe meines Wissens keine Anhänger gefunden hat, so kann ich sie hier füglich übergehen. Nur so viel sei bemerkt, dass neben einer Menge hypothetisch angenommener Verbindungen die Unterschwefelsäure wieder eine wesentliche Rolle in dieser Theorie spielt.

Nach einer von Robiquet [1]) in neuerer Zeit gegebenen Theorie enthält der Aether Weingeist und ölbildendes Gas als nähere Bestandtheile. — Bei der Aetherbildung unterscheidet er zwei Phasen: In der ersten soll sich durch Vereinigung von 1 Aeq. Alkohol mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure Carbylsulfat und gleichzeitig Wasser bilden, in der zweiten soll das gebildete Carbylsulfat mit Weingeist in der Weise eine Umsetzung erfahren, dass sich Aether, Wasser und Schwefelsäurehydrat bilden.

Robiquet gibt zur Erklärung die folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{4\,(SO^3,HO)} + \underset{\text{Alkohol}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Carbylsulfat}}{C^4H^4\,4\,SO^3} + \underset{\text{Wasser.}}{6\,HO}$$

$$\underset{\text{Alkohol}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Carbylsulfat}}{C^4H^4,4\,SO^3} + \underset{\text{Wasser}}{6\,HO} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{4\,(SO^3HO)} + \underset{\text{Wasser}}{2\,HO} + \underset{\text{Aether.}}{C^8H^{10}O^2}$$

Wie schon Limpricht [2]) mit Recht hervorhebt, geht diese Theorie von der unrichtigen Voraussetzung aus, dass Wasser und Schwefelsäurehydrat Carbylsulfat bilden, und letzteres bei Gegenwart von Wasser bestehen kann, während es bekannte Thatsache ist, das Carbylsulfat und Wasser sich sogleich in Aethionsäure verwandeln, die dann ihrerseits durch Wärme schnell in Schwefelsäure und Isäthionssäure zerlegt wird.

Bevor ich auf den Hauptgegenstand dieser Abhandlung übergehe, erachte ich es für zweckmässig, auf die Darstellung der Selensäure näher einzugehen, da dieselbe von mir in mancher Hinsicht verschieden von den bisher angewandten Verfahrungsweisen dargestellt wurde.

---

[1]) Jahresbericht der Chemie 1854, p. 559.

[2]) Dessen Grundriss der org. Chemie. 1te Auflage.

Darstellung der Selensäure.

Nach Mitscherlich's Verfahren [1]) zur Darstellung der concentrirten Säure löst man schwefelfreies Selen in überschüssiger Salpetersäure, sättigt mit kohlensaurem Natron, verdunstet zur Trockne, glüht den aus selenigsaurem und salpetersaurem Natron bestehenden Rückstand schwach, löst die Masse in salpetersäurehaltigem Wasser, dampft rasch ein, giesst von dem sich abscheidenden, krystallinischen wasserfreien Salz die überstehende Flüssigkeit noch heiss ab, lässt den grössten Theil des Salpeters in der Kälte auskrystallisiren, trennt die Mutterlauge von den Salpeterkrystallen, kocht jene abermals ein, wobei wiederum selensaures Salz sich abscheidet etc., reinigt das so erhaltene Natronsalz durch Umkrystallisiren, fällt die wässrige Lösung desselben durch salpetersaures Bleioxyd, zersetzt das gut ausgewaschene in Wasser vertheilte selensaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und dampft endlich die sehr wässrige Lösung so lange ein, bis ein eingesenktes Thermometer 265 — 270° C. zeigt.

Da mir ein schwefelfreies Selen nicht zu Gebote stand, und ich die lästige und zeitraubende Reindarstellung zu umgehen wünschte, so modificirte ich jenes Verfahren dahin, dass ich aus der salpetersauren sowohl Schwefelsäure wie Selensäure [2]) enthaltenden Lösung des rohen Selens, nachdem zur Reduction der letztern anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure zum Kochen erhitzt war, mit salpetersaurem Baryt die Schwefelsäure ausfällte. Ein etwaiger kleiner Ueberschuss von Barytsalz schadet nicht, da dieser nach der Lösung der Schmelze als selensaurer Baryt zurückbleibt.

Was die von Mitscherlich vorgeschriebene Reindarstellung des selensauren Natrons anbetrifft, so kann man diese, da sie ausser dem Zeitaufwand den Nachtheil hat, stets selenhaltige Mutterlaugen zu liefern, ganz umgehen, wenn man die nach dem Schmelzen erhaltene, aus selensaurem, salpetersaurem und salpetrigsaurem Natron bestehende, in Wasser gelöste Masse, zur Zerstörung des salpetrigsauren Salzes

[1]) Pogg. Ann. Bd. 9, p. 623.

[2]) Nicht unerhebliche Mengen von Selensäure bilden sich stets beim Lösen von Selen in Salpetersäure.

mit einem nicht zu geringen Ueberschuss von Salpetersäure zum Sieden erhitzt und hienach erst mit salpetersaurem Bleioxyd ausfällt. Die Zersetzung des selensauren Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff ist eine Operation, die sehr viel Geduld erfordert, und überhaupt vollständig in keiner Weise zu erreichen ist. — Mag man noch so häufig die durch die abgeschiedene Selensäure saure Flüssigkeit abgiessen und durch Wasser ersetzen, so erhält man doch selten mehr als $^2/_5$ der im Bleisalz enthaltenen Säure. — Verschiedene Versuche, die von mir angestellt wurden, um wo möglich diese so viel Verlust herbeiführende Zersetzung des Bleisalzes zu umgehen, blieben sämmtlich erfolglos. — Von der begründeten Ansicht ausgehend, dass das lösliche Kupfersalz der Selensäure durch Schwefelwasserstoff leichter zersetzbar sei, als das unlösliche Bleisalz, versuchte ich mir das erstere dadurch darzustellen, dass ich in Wasser gelöstes schwefelsaures Kupferoxyd und selensaures Bleioxyd im genau abgewogenen Aequivalentverhältniss zusammen längere Zeit im Sieden erhielt. Wie vorauszusehen, zeigte es sich, dass allerdings Austausch der Säuren stattgefunden hatte, aber keineswegs in vollständiger Weise; an den Resultaten änderte sich nichts, als ich einen Ueberschuss von selensaurem Bleioxyd anwandte. — Ein Versuch, die Selensäure aus dem leicht rein zu erhaltenden Kalisalz mit Kieselfluorwasserstoffsäure abzuscheiden, zeigte sich desshalb nicht als zweckmässig, weil der sehr voluminöse, kaum sichtbare Niederschlag das Beobachten sehr erschwerte; übrigens konnte auf diese Weise eine vollständig alkalifreie Säure auch nicht erhalten werden.

Wohlwill [1]), welcher in Beziehung auf die schwierige und unvollständige Zersetzbarkeit des selensauren Bleioxydes durch Schwefelwasserstoff dieselben Erfahrungen machte, ist es gelungen, einen Weg aufzufinden, wonach sich die Darstellung der Selensäure, wenn auch keineswegs wesentlich vereinfacht, so doch, was die Ausbeute betrifft, ungleich günstiger gestaltet.

Nach Wohlwill leitet man am zweckmässigsten Chlor durch selenigsaures Kupferoxyd, welches in Wasser fein vertheilt ist, bis zu dessen vollständiger Auflösung [2]), sättigt alsdann mit schwefelsäurefreiem

[1]) Ann. Ch. Ph. Bd. 114, p. 164.

[2]) $Se\,O^2 + HO + Cl = Se\,O^3 + H\,Cl$.

kohlensaurem Kupferoxyd (etwa unoxydirt gebliebenes, in der freien Salzsäure aufgelöstes selenigsaures Kupferoxyd fällt hierbei nieder), filtrirt, und fällt durch Alkohol das selensaure Kupferoxyd, reinigt dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren und zersetzt endlich durch Schwefelwasserstoff. Diese Methode, wenn auch umständlich, ist doch der von Mitscherlich herrührenden, weit vorzuziehen. — 80 Grm. rohes Selen nach diesem Verfahren in Selensäure verwandelt lieferten mir 142 Grm. Selensäurehydrat, während durch Zersetzung des Bleisalzes von mir kaum so viel Selensäure erhalten wurde, als Selen angewandt war.

Ich muss hier einer Erscheinung erwähnen, die ich wiederholt zu beobachten Gelegenheit hatte, und die im genaueren Zusammenhange mit weiter unten zu besprechenden Umständen zu stehen scheint. — Dampft man nämlich die durch Zersetzung des einen oder andern Metallsalzes mittelst Schwefelwasserstoff erhaltene verdünnte Selensäure über freiem Feuer ab, so findet stets, namentlich so lange die Flüssigkeit noch nicht im Sieden befindlich ist, an den heissen Wänden spurenweise Zersetzung unter Abscheidung von Selen statt. Im Verlaufe des weitern Eindampfens löst sich indessen dieses ausgeschiedene Selen jederzeit wieder auf.

Die Idee, dass die Wiederlösung des Selens auf Kosten eines Theiles des Sauerstoffs der Selensäure durch Bildung von seleniger Säure vor sich gehe, lag nahe, bei wiederholten Prüfungen war es mir indessen nicht möglich, mittelst schwefligsauren Natrons in der concentrirten Säure eine Reduction von Selen zu bewirken. — Um mir Aufklärung darüber zu verschaffen, wovon die Auflöslichkeit des Selens abhängig sei, wurden 12 Grm. Selensäure mit 0,423 Grm. Selen, unter häufig erneuertem Zusatz von Wasser, anhaltend gekocht; das ungelöst gebliebene Selen abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen, betrug 0,124 Grm. — Mithin waren von 12 Grm. Säure 0,423 — 0,124 = 0,299 Grm. oder 2,492 % Selen gelöst. — Zur Entdeckung eines Gehalts an seleniger Säure, wurde ein Theil dieser mit Selen behandelten Säure mit salpetersaurem Baryt gefällt, der entstandene selensaure Baryt abfiltrirt, das Filtrat in einer Retorte möglichst concentrirt, und dann schwefligsaures Natron hinzugefügt; selbst nach wiederholtem Erwär-

men, war indessen nicht die geringste Ausscheidung von Selen wahrzunehmen. Ein ebenfalls negatives Resultat wurde bei directer Prüfung mittelst schwefligsauren Natrons erhalten. — Hiernach ist es nicht unwahrscheinlich, dass gleich der Schwefelsäure die Selensäure im Stande ist, Selen unverändert zu lösen, freilich muss es dagegegen auffallen, dass beim Verdünnen mit Wasser dieses gelöste Selen nicht wieder gefällt wird, wie dies bekanntlich bei der Schwefelsäure der Fall ist.

Die durch Abdampfen bis 265° C. erhaltene Säure zeigte bei wiederholten Bestimmungen ein specifisches Gewicht von 2,609. Zur Ermittlung des Wassergehaltes wurden 1,40 Grm. mit salpetersaurem Baryt gefällt, und aus dem, 2,57 Grm. betragenden, selensauren Baryt der Gehalt berechnet, es ergab sich so:

Gefunden	Berechnet auf Selensäurehydrat
SeO^3 83,214	86,23
HO = 16,786	13,77
100,00	100,00

Weitere Concentrirung der Säure lässt sich durch abdampfen, da sie schon bei 285° beginnt in selenige Säure und Sauerstoff zu zerfallen, nicht erreichen. Will man indessen die Säure möglichst concentriren, so lässt sich dieses dadurch am besten erzielen, dass man sie wiederholt möglichst heiss (etwa 240 — 260°) unter die Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure bringt und bis auf einige Linien Barometerstand evacuirt. Nach viermaliger Wiederholung dieser Operation ist es mir so gelungen eine Säure von 2,627 specifischem Gewicht, 85,46 SeO^3 und 15,54 % Aq. enthaltend, zu erhalten. Da die Säure der letzten Concentration vorherrschend bei den nachfolgenden Untersuchungen zur Verwendung kam, so werde ich dieselben in der Folge, der Bequemlichkeit halber, kurzweg als Selensäurehydrat bezeichnen.

Verhalten der Selensäure zum Aethylalkohol.

Mischt man absoluten oder höchst rectificirten Weingeist rasch mit Selensäurehydrat, so findet je nach dem angewandten Verhältniss unter Abscheidung einer geringen Menge Selen eine bald mehr bald weniger bedeutende Erhitzung statt.

So z. B. erhitzt sich:

a) 1 Theil absoluter Weingeist mit 1 Theil Selensäure bis 95° [1])
b) 1 „ „ „ „ $1\frac{1}{2}$ „ „ „ 78°
c) 1 „ „ „ „ 3 „ „ „ 65°

Diese erhaltenen Gemische sind, sobald sich das in geringer Menge abscheidende Selen zu Boden gesetzt hat, stets farblos, mag ein solches Gemenge anhaltend erhitzt oder längere Zeit (Monate lang) aufbewahrt werden, nie tritt Bräunung oder Schwärzung desselben ein [2]).

[1]) Zu den Versuchen wurden angewandt:
a) 75 Grm. Weingeist und 75 Grm. Selensäure, beiderseits von 17° C.
b) 32 „ „ „ 48 „ „ „ „ 15°
c) 12 „ „ „ 36 „ „ „ „ 15,5°

[2]) 12 Grm. Selensäure und 3 Grm. Alkolol in ein Glasrohr eingeschlossen zeigten selbst nach vierstündigem Erhitzen im Oelbade bis auf 150° nicht die geringste Farben-Aénderung.

Was die beim Mischen von Alkohol mit Selensäure stattfindende Abscheidung von Selen betrifft, so glaube ich kaum, dass diese auf eine Zersetzung der Selensäure durch Alkohol zurückzuführen ist. Ich glaube dies um so weniger, als das ganze Verhalten der Selensäure zum Weingeist, wie aus Nachfolgendem erhellt, keine Anhaltspunkte bietet, die eine solche Annahme rechtfertigen könnten. Wie ich bereits gelegentlich der Angaben über die Darstellung der Selensäure erwähnte, so hatte ich wiederholt Gelegenheit zu beobachten, dass die Selensäure, welche ich nach Behandlung des Blei- oder Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff in verdünnter Lösung erhielt, beim anfänglichen Eindampfen eine geringe Menge Selen fallen liess, welches sich indessen beim weitern concentriren stets wieder löste. Dass dieses nicht auf Kosten eines Theiles Sauerstoff der Selensäure durch etwaige Bildung von seleniger Säure stattfindet, habe ich nachgewiesen. — Wie man diese Erscheinung auch erklären mag, so viel glaube ich annehmen zu dürfen, dass die Auflöslichkeit des Selens in der Selensäure die Veranlassung zur Abscheidung des ersteren beim Mischen mit Alkohol ist. Ich glaube um so mehr zu dieser Annahme berechtigt zu sein, als aus jener Säure, die durch längeres Kochen mit einer bestimmten Menge Selen erhalten wurde — wodurch ich die Löslichkeit des letztern in der ersteren bewiesen habe — beim Mischen mit Alkohol eine ungleich grössere Menge abgeschieden wurde, als bei der nicht mit Selen behandelten Säure.

Bildung von Aethyl-Aether mittelst Selensäure.

Um die Einwirkung von concentrirter Selensäure auf Alkohol in der Hitze kennen zu lernen, wurde ein Theil des unter a) im vorhergehenden Abschnitte erwähnten Gemisches in eine Retorte gebracht, und, nachdem ein Thermometer vermittelst eines Korks im Tubus befestigt war, erhitzt. — Das Sieden begann bei 104°, bei 108° war es lebhaft, und ein schwach nach Aether riechendes Produkt ging über. Bei 120°, als der Aethergeruch verstärkt auftrat, wurde die Vorlage gewechselt. Bis 160° verlief die Operation äusserst ruhig, dann aber trat plötzlich so heftige Einwirkung ein, dass Kork sammt Thermometer weit fortgeschleudert wurden. Glücklicherweise war die Vor-

lage bei dieser stürmischen Einwirkung unversehrt geblieben, so dass mir eine nähere Untersuchung des Destillats möglich war. — Da es mir zunächst nur darum zu thun war, zu erfahren, ob bei dieser Einwirkung Aether erzeugt worden sei oder nicht, so wurde das etwa 5 CC. betragende Destillat in einer Mohr'schen Bürette mit einem gleichen Volumen concentrirter Kochsalzlösung geschüttelt, und dann der Ruhe überlassen. In der That hatte sich nach einiger Zeit die Flüssigkeit in zwei scharf begrenzte Schichten getrennt, von welcher die obere, die 1,5 CC. betrug, sich sowohl durch den Geruch, als die Löslichkeit in der zehnfachen Menge Wasser als Aether charaktesirte.

Da es mir von Interesse schien zu erfahren, ob die Selensäure im Stande sei gleich der Schwefelsäure continuirlich Aether zu erzeugen, so modificirte ich einen zweiten Versuch in der folgenden Weise. — 30 Grm. Selensäure und 20 Grm. Alkohol wurden in einen Kolben gebracht, der einerseits mit einem Liebig'schen Kühlapparat, andererseits mit einer Vorrichtung verbunden war, die mir gestattete Alkohol in jedem gewünschten Verhältniss nachfliessen zu lassen. Diese Vorrichtung bestand darin, dass eine 200 CC. fassende Pipette mittelst eines Kautschouc-Rohrs mit der seitlich gebogenen zum Einfliessen des Alkohols bestimmten etwa $\frac{1}{2}$ Zoll tief in das Gemisch eintauchenden Röhre communicirte. Ein mit dem Kautschouc-Rohr in Verbindung gebrachter Quetschhahn machte mir es möglich, (durch ein zwischengeklemmtes, keilförmiges Holzstückchen,) das Nachfliessen des Alkohols mit der Destillation in entsprechendes Verhältniss zu bringen, während mir andererseits ein angebrachtes Thermometer die gewünschten Temperatur-Angaben lieferte.

Der Inhalt des Kolbens begann diesmal bei 115° zu sieden. Bei 130° wurde die Vorlage gewechselt, und durch Oeffnen des Quetschhahns das Einströmen des Alkohols bewirkt. — Bei der verhältnissmässig geringen Menge Flüssigkeit war es unmöglich die Temperatur auf einem bestimmten Punkte zu erhalten, indessen trug ich Sorge, dass sie nie über 150° stieg und unter 135° fiel. Die Operation verlief sehr ruhig, und in verhältnissmässig kurzer Zeit wurde ein bedeutendes Quantum eines stark nach Aether riechenden Destillats erhal-

ten. — Die Operation wurde unterbrochen, nachdem circa 260 CC. Weingeist nachgeflossen seyn mochten.

Das klare, leicht bewegliche Destillat, welches kaum saure Reaction zeigte, wurde mit Kalkmilch behandelt und darauf aus dem Wasserbade in der Weise rectificirt, dass der bis 45° übergehende Theil vom später übergehenden getrennt aufgesammelt wurde. — Das bis 45° übergegangene etwa 120 CC. betragende, Destillat, wurde mit einem gleichen Volumen concentrirter Kochsalzlösung geschüttelt, dann mittelst eines Scheidetrichters die aufschwimmende Schicht Aether von der schweren Kochsalzlösung getrennt, und erstere zur Entwässerung über Chlorcalcium rectificirt. Die so gereinigte, 94 CC. betragende, äusserst leicht bewegliche Flüssigkeit zeigte einen constanten Siedepunkt von 36,5° ein specifisches Gewicht von 0,736, und erforderte zur vollständigen Lösung 9,7 Theile Aq. — Dies Verhalten stimmt demnach in jeder Beziehung mit dem des Aethers überein. — Hier sei bemerkt, dass mir der Rückstand von jener Aetherbereitung bei nochmaliger Behandlung mit 220 CC. Alkohol abermals 57 CC. Aether lieferte. — Man sieht hieraus, dass die Selensäure gleich der Schwefelsäure vermag das vielfache ihres Gewichts Weingeist in Aether überzuführen.

So viel ich mich auch bemühte den Temperaturgrad, wobei besonders die Aetherbildung mittelst Selensäure sattfindet, genau zu bestimmen, so ist mir dieses doch nur annährend gelungen. Bei einer eigends zum Zweck dieser Temperatur-Ermittlung vorgenommenen Aetherbereitung wurde mit der grössten Genauigkeit sowohl das Thermometer beobachtet, als auch das Einfliessen des Alkohols regulirt und bei jedesmaligem Steigen der Temperatur um 5° wurden die Vorlagen gewechselt. Von sieben zwischen 120 — 155° auf solche Weise erhaltenen Destillations-Produkten wurde jedes besonders auf den Gehalt an Aether in der Weise geprüft, dass eine bestimmte Menge des Produkts mit einer gleichfalls bestimmten Menge concentrirter Kochsalzlösung in einer graduirten Röhre geschüttelt und die Menge des sich abscheidenden Aethers dem Volumen nach bestimmt wurde. Es ist selbstverständlich, dass die so erhaltenen Resultate nur einen rein relativen Werth — und auf mehr kommt es hier nicht an — haben können.

Zu den Versuchen wurden 5 CC. des Destillats und 10 CC. Kochsalzlösung angewandt.

Die Resultate stelle ich in folgender Tabelle zusammen:

Temperatur, bei welcher das Destillat erhalten:	Menge des daraus abgeschiedenen Aethers:
120 bis 125°	0,5 CC.
125 „ 130°	0,9 „
130 „ 135°	1,1 „
135 „ 140°	1,6 „
140 „ 145°	1,7 „
145 „ 150°	2,1 „
150 „ 155°	1,9 „

Hiernach scheint also die für die Aetherbildung vermittelst Selensäure günstigste Temperatur zwischen 145 — 150° zu liegen. Bei einer so geringen Menge Flüssigkeit machen sich indessen verschiedene störende Einflüsse geltend, die zu vermeiden, wenn nicht unmöglich, so doch sehr schwierig ist, denn ein irgend wie verursachter Luftzug, vermehrter oder verminderter Zufluss von Alkohol, den vollständig in die Gewalt zu bekommen bei der grössten Aufmerksamkeit doch kaum gelingt etc., reichen hin durch momentanes sinken oder steigen der Temperatur das Resultat wesentlich zu modificiren. Bei wiederholten Versuchen habe ich nie eine wirklich constante Temperatur auch nur für kurze Zeit hervorbringen können, im Gegentheil beobachtete ich stets ein fortwährendes Schwanken des Thermometers zwischen 2 sogar 3°.

Verhalten der Selensäure zum Alkohol in höherer Temperatur.

Ein Gemisch aus 1 Theil Weingeist und 3 — 4 Theilen Schwefelsäure (oder auch ein mit mehr Weingeist bereitetes Gemisch, welches so lange erhitzt worden, bis der grösste Theil des Alkohols als Aether und Wasser abdestillirt, und dessen Siedepunkt bis 160° gestiegen ist) gibt zwar noch ein wenig Aether, aber vorherrschend unter Schwärzung und Verdickung, schwefligsaures Gas, ölbildendes Gas, Kohlen-Oxyd, Essigsäure etc. Das Gemisch bläht sich hiebei bedeutend auf,

und lässt schliesslich concentrirte Schwefelsäure und eine kohlige Schwefelsäure haltende Masse, die Thiomelansäure, zurück.

So sehr auch in allem Uebrigen das Verhalten der Selensäure zum Alkohol dem der Schwefelsäure gleichkommt, so findet doch hier bei ganz gleichen Umständen ein wesentlich verschiedenes Verhalten statt. — Wird ein Gemisch aus etwa gleichen Theilen Selensäure und Alkohol erhitzt, so findet, nachdem ein grosser Theil des letztern theilweise unverändert, theilweise in Wasser und Aether zerlegt, abdestillirt ist, wie bereits hervorgehoben, äusserst energische Einwirkung statt. Das Destillations-Gefäss füllt sich, unter heftigem Aufschäumen des Inhalts, mit einem dunkelgrünen Gase, während derselbe immer mehr an Consistenz zunimmt und schliesslich als feste krystallinische Masse den Boden des Gefässes bedeckt. Hiemit ist die Reaction beendigt, jenes grüne Gas verschwindet vollständig, indem es sich zu weissen, zarten Prismen verdichtet. —

Um die bei dieser stürmischen Reaction auftretenden Zersetzungsproducte näher kennen zu lernen verfuhr ich in der folgenden Weise. In einen etwa 300 CC. fassenden Kolben wurde ein Gemisch aus 30 Grm. Selensäure und 30 Grm. absoluten Alkohol [1]) gebracht. Der Kolben wurde mit einem für das Thermometer und die gebogene Ableitungsröhre doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Die Ableitungsröhre stand mit einem gewöhnlichen Kühlapparat in Verbindung, dessen anderes Ende mittlest eines Korks mit einer kleinen tubulirten Vorlage verbunden war. In dem Tubus der letztern war eine S-förmig gebogene zur Ableitung der sich bildenden Gase besimmte in eine pheumatische Wanne ausmündende Röhre befestigt.

Der so hergerichtete Apparat gestattete mir sowohl gasförmige wie flüssige Zersetzungs-Producte gleichzeitig sammmeln zu können.

Das Sieden des Gemisches begann bei 109°, die Temperatur stieg dann rasch. Bei 170 — 175° stellte sich lebhaftes Aufwallen der Flüssigkeit ein, ohne dass übrigens Gasentwicklung stattfand. Bei

[1]) Vielleicht wäre eine geringere Menge Alkohol zweckentsprechender gewesen, aber es wurde eine grössere Quantität angewandt, um durch den erzeugten Aether die atmosphärische Luft möglichst aus dem Apparat zu entfernen.

180—183° endlich fing das Gemisch an aufzuschäumen und lebhafte Gasentwicklung trat ein.

Trotz des schleunigen Entfernens der Weingeistlampe erfolgte jene schon beobachtete stürmische Reaction. Die anfänglich wasserhelle Flüssigkeit verdickte sich immer mehr, sie nahm vorübergehend das Aeussere eines weissen krystallinischen Salzbreies an, und schliesslich blieb eine weisse durch wenig ausgeschiedenes Selen röthlich gefärbte Masse zurück. Auch hier zeigte sich wieder jenes grüne Gas, welches, wie zu vermuthen stand, nichts anderes als selenige Säure seyn konnte. Leider wurde auch diesmal wieder das Thermometer fortgeschleudert, und dadurch die weitere Beobachtung der Temperatur unmöglich gemacht. Glücklicherweise war es mir vorher gelungen etwa 250 CC. der gasförmigen, sowie einen beträchtlichen Theil der flüssigen Producte aufzusammeln. Die Producte wurden in der folgenden Weise untersucht.

a. Flüssiges Product.

Die wasserhelle, klare Flüssigkeit von vorherrschend ätherartigem, gleichzeitig eigenthümlichem, etwas stechenden, entfernt an Chlor erinnernden Geruch, von deutlich saurer Reaction, wurde mit reinem kohlensaurem Natron gesättigt, und um sie von Aether, Alkohol etc. zu trennen, bis fast zur Trockne destillirt. Da mir das nun erhaltene Destillat nach Aldehyd zu riechen schien, so wurde, um einen etwaigen Gehalt davon zu entdecken, ein Theil desselben in einem Proberöhrchen mit etwas Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd erwärmt; ein geringer aber deutlicher Silberspiegel constatirte die Anwesenheit des Aldehyds.

Die in der Retorte zurückgebliebene Salz-Masse wurde in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und abermals destillirt. — Das Destillationsproduct, farblos stark sauer reagirend, zeigte einen unverkennbaren Ameisensäure-Geruch. Beim Erwärmen eines kleinen Theiles dieses Destillats mit salpetersaurem Silberoxyd wurde metallisches Silber, beim Erwärmen eines andern Theiles mit salpetersaurem Quecksilberoxydul metallisches Quecksilber abgeschieden, was die Anwesenheit der Ameisen-Säure hinreichend bewies. — Zur Prüfung auf Essigsäure wurde ein grösserer Theil des Destillats mit

mit feinzertheiltem Quecksilberoxyd gekocht (welches durch reduzirtes Quecksilber graugelb wurde) und abfiltrirt; sodann die geringe Menge gelösten Quecksilbers durch Schwefelwassertsoff entfernt, das Filtrat mit einigen Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht und eingedampft, der Rückstand im Röhrchen mit überschüssiger Schwefelsäure und mit Weingeist erhitzt gab sehr schwachen Essigäthergeruch. — Beweis für die Gegenwart der Essigsäure. — Weitere Körper waren im Destillat nicht aufzufinden.

b. Gasförmige Producte.

Diese sind farblos, ohne wahrnehmbaren Geruch beim Anzünden mit schön blauer nicht leuchtender Flamme brennend.

Zur Ermittlung eines etwaigen Kohlensäure-Gehalts wurden 10 CC. des Gases in eine kalibrirte mit Quecksilber gefüllte Röhre gebracht, und mit einem Stückchen angefeuchteten Kalihydrat's einige Zeit der Ruhe überlassen. — 3,4 CC. des Gases waren nach kurzer Zeit absorbirt.

Um den Sauerstoff, welcher aus der noch im Apparat enthaltenen atmosphärischen Luft stammte [1]), zu entfernen, wurde zu dem (6,6 CC.) kohlensäurefreien Gase, eine mit einer Lösung von pyrogallussaurem Kali getränkte Papiermaché-Kugel mittelst eines Platindrahts eingeführt. — Nach Ablauf einiger Stunden zeigte sich das Gasvolumen auf 6,1 CC. vermindert.

Zur Prüfung auf Kohlenoxyd, dessen Anwesenheit die blaue Flamme bei der Verbrennung wahrscheinlich machte, diente eine mit einer salzsauren Kupferchlorürlösung getränkte Papierkugel, welche in das von Kohlensäure und Sauerstoff freie Gas gebracht wurde. — Die Volumabnahme betrug 3,8 CC.

Der Rest von 2,3 CC. wurde schlieslich auf Elaylgas mittelst stark rauchender Schwefelsäure, womit ein an einem Platindrath befestigtes Bimsteinstückchen getränkt wurde, geprüft. Nachdem dieses längere Zeit mit dem Gase in Berührung war, zeigte sich keine merkliche Volumverminderung.

---

[1]) Siehe folgende Seite.

Die zurückgebliebenen 2,3 CC. Gas konnten um so mehr als Stickstoff angesehen werden, da sie mit der gefundenen Menge Sauerstoff annähernd in dem Verhältniss stehen, in welchem sie in der atmosphärischen Luft enthalten sind. [1])

c. Rückstand.

Der trockene, wie schon erwähnt, durch etwas ausgeschiedenes Selen röthlich gefärbte Rückstand konnte nur selenige Säure sein, höchstens gemengt mit noch etwas unzersetzter Selensäure. — Von letzterer fand sich jedoch bei näherer Untersuchung keine Spur.

Die bei der Einwirkung von Selensäure auf Aethylalkohol in höherer Temperatur entstehenden Zersetzungsprodukte sind demnach

a. Selenige Säure,
b. Ameisensäure,
c. Aldehyd,
d. Essigsäure,
e. Kohlensäure,
f. Kohlenoxyd.

Der Quantität nach sind, abgesehen von der Selenigen Säure, Ameisensäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd vorherrschend, Aldehyd und Essigsäure hingegen in geringer Menge vorhanden.

Da die Selensäure, für sich bis gegen 300° erhitzt, in Selenige Säure und Sauerstoff zerfällt, so kann die hier stattfindende, so tief eingreifende oxydirende Wirkung derselben kaum auffallen.

Aetherselensäure.

Bei der grossen Analogie, welche zwischen Selen- und Schwefelsäure besteht, war es mehr als wahrscheinlich, dass auch die Aethererzeugung mittelst Selensäure auf ähnliche Umstände zurückzuführen sei, auf welchen die Aetherbildung mittelst Schwefelsäure beruht. — Mit andern Worten die Existenz einer Aetherselensäure, die durch

[1]) Untersuchungen mit grössereren Mengen der gasförmigen Producte, gaben mir annähernd dieselben Resultate. Der Rest zeigte sich stets als nicht brennbar, gegen angewandte Reagentien, wie Chlor etc. völlig indifferent, und bestand demnach wie vermuthet aus Stickstoff.

Bildung und Zersetzung Aether lieferte, war sehr wahrscheinlich. — Um mir Aufklärung hierüber zu verschaffen, wurden 5,5 Grm. des unter a. pag. 21 erwähnten, aus gleichen Theilen Alkohol und Selensäure bestehenden Gemisches, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, der entstandene selensaure, und überschüssig zugesetzte kohlensaure Baryt abfiltrirt, und der letztere durch Salpetersäure ausgezogen. Der zurückbleibende selensaure Baryt ausgewaschen, getrocknet und gewogen ergab 3,29 Grm. Wie oben angegeben, enthält die von mir angewandte Selensäure 85,46 % wasserfreie Säure, hiernach berechnet sich die Menge selensauren Baryts, welche 2,75 dieser Säure geben müssen zu 5,17 Grm., demnach sind 25,45 % in einen Zustand übergegangen, in welchem die Nachweisung durch Barytsalz nicht möglich ist. — Nach diesem Resultate war die Bildung von Aetherselensäure kaum noch zweifelhaft. — In der That, haben seitdem, wie aus dem Nachfolgenden erhellt, Analysen wie Reactionen die Existenz einer, der Aetherschwefelsäure, sowohl hinsichtlich der Eigenschaften, wie der Zusammensetzung analogen Aetherselensäure bestätigt.

Zur Darstellung der Aetherselensäure können im wesentlichen dieselben Wege eingeschlagen werden, wie sie zur Darstellung der Aetherschwefelsäure dienen, indessen wendet man zweckmässiger nachfolgendes Verfahren an.

Ein Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Selensäure wird, nachdem dasselbe längere Zeit bis 100° erhitzt wurde, mit einem dem Gemisch gleichem Volumen Wasser verdünnt mit vollkommen reinem kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, filtrirt, das Filtrat bis etwa auf die Hälfte im luftverdünnten Raum concentrirt, mit Selensäure der grösste Theil des Bleioxyds gefällt, und schliesslich der letzte Rest durch Schwefelwasserstoff entfernt. — Zur Zersetzung des Bleisalzes lediglich Schwefelwasserstoff anzuwenden, ist desshalb unzweckmässig, weil hiedurch ein sehr voluminöser, viel Flüssigkeit zurückhaltender Niederschlag entsteht, der ausgewaschen, eine bedeutende Verdünnung, nicht ausgewaschen, einen wesentlichen Verlust herbeiführen würde. Die Zersetzung hingegen mit einer acquivalenten Menge Selensäure unter Ausschluss von Schwefelwasserstoff vorzunehmen, ist nicht, oder doch nur schwierig ausführbar, weil, wie aus Nachfolgenden ersichtlich, die Dar-

stellung des aetherselensauren Bleioxyds im reinen trocknen Zustande ganz besondere Schwierigkeiten darbietet. — Die auf solche Weise durch Zersetzung des Bleisalzes erhaltene wässrige Säure lässt sich ohne dass bedeutende Zersetzung stattfindet nicht concentriren. Kaum vom Schwefelblei abfiltrirt zeigt sie schon einen geringen Gehalt von freier Selensäure, der sich in kurzer Zeit bedeutend vermehrt. Bei einem Versuch mittelst der Luftpumpe die Säure zu concentriren, wurde allerdings eine ölige, sehr saure Flüssigkeit erhalten, die wie die Untersuchung ergab, indessen vorherrschend aus Selensäure, mit nur noch geringen Mengen Aetherselensäure, bestand. — Ebenso wenig gelangt man zum Ziel, wenn man statt der Luftpumpe, einen Schwefelsäure- oder Chlorcalcium-Exsiccator anwendet.

Die Eigenschaften, welche die wässrige Säure zeigt, sind abgesehen von ihrer ungleich geringeren Beständigkeit, denen der Aetherschwefelsäure im höchsten Grade ähnlich. Sie ist eine wasserhelle, sehr sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit. Beim Aufbewahren wird sie rasch, noch rascher beim Erwärmen in Weingeist und freie Selensäure zerlegt.

Die zu den Beobachtungen angewandte Aetherselensäure zeigte ein spec. Gewicht von 1,162. — 3,05 Grmm. fast völlig selensäurefreie Säure sättigten genau 0,59 wasserfreies kohlensaures Natron. — 2,124 Grmm. derselben Säure mit Wasser verdünnt längere Zeit zum Sieden erhitzt und mit salpetersauren Baryt ausgefällt, gaben 2,128 Grm. selensauren Baryt. Dieses auf Aetherselensäure berechnet ergibt 63,046%. — Mit diesem, aus dem Barytsalz berechneten Procentgehalt stimmt ziemlich genau der sich aus der Sättigung mit kohlensaurem Natron ergebende Gehalt, nämlich 63,278 % überein.

Aetherselensaure Salze.

Diese zersetzen sich ebenfalls äusserst leicht, weit leichter als die entsprechenden aetherschwefelsauren Salze. Vorzugsweise leicht zersetzen sich diejenigen, welche Krystallwasser enthalten, während die wasserfreien, wie das Kali- und Strontiansalz, beständiger sind.

Die Salze des Baryt's, Kalk's, Blei's und Silber's können nicht unzersetzt aufbewahrt werden; sowohl an freier Luft, wie in verschlos-

senen Gefässen zersetzen sie sich äusserst rasch in selensaures Salz, freie Selensäure und Alkohol.

Erhitzt man eins der Krystallwasser enthaltenden Salze im Glasröhrchen, so tritt anfangs Weingeist, später bei gesteigerter Temperatur gasförmige selenige Säure auf, schliesslich bleibt reines selensaures Salz zurück. Bei trockener Destillation der kein Krystallwasser enthaltenden Salze, tritt zwar anfangs, namentlich wenn das angewendete Salz noch etwas Wasser beigemengt enthält, ebenfalls Weingeist auf, später hingegen zeigen sich unter geringer Schwärzung des Salzes ausser seleniger Säure und etwas freiem Selen, anderweitige, widerwärtig riechende selenhaltige Destillationsprodukte, während als Rückstand vorherrschend selensaures Salz mit Spuren Selenmetall [1]) erhalten wird. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung eines aetherselensauren Salzes im Destillationsapparat erhält man Alkohol als Destillationsprodukt, während selensaures Salz neben freier Selensäure zurückbleibt. — Diese Zersetzung ist bei nur einige Minuten anhaltendem Kochen so vollständig, dass es nicht gelingt, nachdem aus der Flüssigkeit die freie Selensäure durch salpetersauren Baryt entfernt ist, in jener nach Behandlung mit Salpetersäure noch eine Reaction auf Selensäure hervorzubringen. Bei der Destillation der Salze mit concentrirter Schwefelsäure erhält man Aether. Bei der Destillation mit essigsaurem Kali und Schwefelsäure, oder statt dessen mit concentrirter Essigsäure resultirt ein deutlich nach Essigäther riechendes Destillat. — Bei der Destillation mit Kaliumsulfhydrat bildet sich unter andern Produkten vorherrschend Mercaptan. [2])

Bei der Zersetzung der Salze, wie sie an gewöhnlicher Luft oder unter der Luftpumpe vor sich geht, scheint eine Reduction der Selen-

---

[1]) Das Selenmetall ist leicht an dem beim Uebergiesen mit Salzsäure oder Schwefelsäure auftretenden Geruch nach Selenwasserstoff zu erkennen.

[2]) Zur Isolirung desselben wurde das Destillat mit Quecksilberoxyd geschüttelt, der schwere Bodensatz aus Quecksilberoxyd und Quecksilbermercaptid etc. bestehend, mit siedendem Alkohol ausgezogen und der Auszug der Ruhe überlassen. Nach einiger Zeit krystallisirten, schön perlmutterglänzende Blättchen der Quecksilberverbindung aus.

säure nicht einzutreten, wenigstens ist mir die Nachweisung von seleniger Säure, in solch zersetztem Salz nie gelungen.

Die von mir untersuchten aetherselensauren Salze lösen sich sämmtlich leicht in Wasser. In wasserfreiem Weingeist lösen sich nur einige. In Aether sind sie unlöslich.

Zur Darstellung der aetherselensauren Salze können dieselben Wege befolgt werden, wie sie zur Darstellung der aetherschwefelsauren Salze dienen. Die Salze des Baryt's, Kalk's, Strontian's, Blei's lassen sich direct mit dem Gemisch aus Alkohol und Selensäure darstellen, die betreffenden selensauren Salze bleiben ungelöst zurück, während die aetherselensauren in Lösung gehen. Die Uebrigen, deren selensaure Salze im Wasser leicht löslich sind, stellt man am zweckmässigsten durch Fällen des Baryt- oder Blei-Salzes mittelst der kohlensauren, resp. schwefelsauren Salze dar.

Im vollkommen trocknen Zustande enthalten die aetherselensauren Salze, die Elemente von 1 At. Aether $= C^4H^5O$, 1 At. Metalloxyd $= MO$. und 2 At. Selensäure $= 2\ SeO^3 = (C^4H^5O, SeO^3 + MO\ SeO^3) = \begin{matrix} C^4H^5, M \\ Se^2O^4 \end{matrix} \Big\} O^4$

a. Aetherselensaures Kali. $\begin{matrix} C^4H^5, K \\ Se^2O^4 \end{matrix} \Big\} O^4$

Dieses Salz ist eines der beständigsten. — Um es zu erhalten fällt man die Lösung des Baryt- oder Bleisalzes durch kohlensaures Kali und concentrirt die etwas alkalische wässrige Lösung im luftverdünnten Raum möglichst rasch. Da es bei der grösten Vorsicht nicht zu vermeiden ist, dass sich durch partielle Zersetzung des aetherselensauren Salzes etwas selensaures Kali bildet, so thut man gut, um dieses zu entfernen, es nochmals in möglichst wenig Weingeist, der mit der Hälfte seines Volums Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Kali-Lauge alkalisch reagirend gemacht ist, aufzulösen, und unter dem Recipienten der Luftpumpe zum Krystallisiren zu bringen. — Wie man indessen auch verfahren mag, vollständig frei von selensaurem Salz lässt sich das aetherselensaure Kali nicht erhalten. Um es im möglichst trocknen Zustande zu erhalten, wie es zum Zweck der

Analyse erforderlich ist, bringt man es am zweckmässigsten auf ein Uhrglas ausgebreitet in einen Schwefelsäure- oder auch Chlorcalcium-Exsiccator, und lässt so lange liegen bis man keine Gewichtsabnahme mehr beobachtet.

Das so erhaltene Kalisalz ist eine, aus kleinen fettig anzufühlenden, der Borsäure entfernt ähnlichen, Schuppen gebildete, zusammenhängende Salzmasse von süss salzigem, etwas kühlendem, Geschmack.[1]) In absoluten Alkohol ist sie unlöslich. Unter der Glocke der Luftpumpe, wenn stark evacuirt, zerfällt sie in freie Selensäure, selensaures Kali etc.

Die Analyse des möglichst getrockneten Salzes ergab die folgenden Resultate:

0,602 Gm. im Porcellantiegel in einigen Grm. Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, im Wasserbade zur Trockne verdampft und schwach geglüht, gaben 0,301 Grm. selensaures Kali.[2])

0,528 Grm. in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung nah zum Sieden erhitzt und mit salpetersaurem Baryt[3]) gefällt, lieferten 0,690 Grm. selensauren Baryt.

---

[1]) Die aetherselensauren Salze theilen mit vielen andern Selen-Verbindungen die Eigenthümlichkeit, dass dieselben in den Organismus gebracht nach einiger Zeit nicht nur dem Athem, sondern sogar dem Schweiss einen eigenthümlich widerwärtigen Geruch ertheilen. In der ersten Zeit, als ich mit diesen Untersuchungen beschäftigt war und die Zunge vielfach als Reagenz benützte, hat dieses in geselligen Kreisen nicht selten unangenehme Situationen für mich zur Folge gehabt.

[2]) Die directe Glühung des trocknen Salzes ist desshalb zu verwerfen weil, wie schon erwähnt, durch die organische Substanz ein Theil selensauren Kali's zu Selenkalium reduzirt wird. — Die leichte und vollständige Zersetzbarkeit der wässrigen Lösung der aetherselensauren Salze beim Erhitzen gibt in diesem Falle ein einfaches Mittel diese Reduction zu verhindern.

[3]) Wie leicht einzusehen wurde der salpetersaure Baryt, zur Ausfällung der Selensäure, der Anwendung des Chlorbariums desshalb vorgezogen, weil bei letzterem durch Auftreten der freien Salzsäure eine theilweise Reduction der Seleusäure, zu seleniger Säure, zu befürchten stand.

0,690 Grm. nach Behandlung mit Salzsäure etc. mit Platinchlorid gefällt, gaben 0,784 Grm. Kaliumplatinchlorid.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, namentlich letztere, bietet grössere Schwierigkeiten. Bei der Verbrennung eines aetherselensauren Salzes, gleichgültig ob mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd, treten nämlich neben den gewöhnlichen Verbrennungsproducten, durch Zersetzung der Selensäure, selenige Säure [2]) und selbst freies Selen auf. Wollte man diesen Umstand bei den Analysen ausser Acht lassen, so würde, was die Wasserstoffbestimmung anbetrifft, ein durchaus unrichtiges Resultat erhalten werden. — Um dem störenden Einflusse jener Zersetzung zu begegnen, habe ich Wasserstoff sowie Kohlenstoff mittelst zwei getrennter Analysen bestimmt.

Die Kohlenstoffbestimmung wurde ohne irgend welche Modification in der gewöhnlichen Weise ausgeführt. 0,358 Grm. des Salzes lieferten 0,151 Kohlensäure.

Zur Wassertoffbestimmung wurden 0,603 Grm. mit etwa einem gleichen Quantum frisch ausgeglühtem kohlensaurem Kalk [1]) gemischt, und dieses Gemenge der Verbrennung unterworfen. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs betrug 0,134 Wasser.

---

[1]) Das Auftreten der selenigen Säure ist vorzugsweise in dem Augenblick, wenn derjenige Theil des Verbrennungsrohrs, wo das Salz liegt, mit Kohlen umgeben wird, an dem vorübergehend auftretenden grünen Gase, deutlich wahrzunehmen. Das freie Selen gibt sich durch die röthlich gefärbten Wassertröpfchen, die sich in der kleinen Kugel des Chlorcalciumrohrs ansammeln, leicht zu erkennen. — Ohne Zweifel ist die Bildung der selenigen Säure der nicht an Kali gebundenen Selensäure, die in der Hitze nothwendigerweise in selenige Säure und Sauerstoff zerfallen muss, zuzuschreiben.

[2]) Kohlensaurer Kalk wurde der Anwendung des Calcium – oder Barium – Oxydes (welche den Vortheil gewährt haben würden, Kohlenstoff und Wasserstoff-Gehalt mit ein und derselben Analyse zu ermitteln) desshalb vorgezogen, weil der erstere ungleich leichter im völlig wasserfreien Zustande zu erhalten ist. — Ich will hier nicht unerwähnt lassen, dass ich wiederholt versuchte die selenige Säure durch eine in das Verbrennungsrohr

Zusammenstellung. [1])

	Berechnet auf die empirische Formel $KSe^2C^4H^5O^8$			Gefunden	
K O	22,274	Selensaures Kali	KO	21,478	Selensaures Kali
SeO^3	60,244	= 52,39	SeO^3	59,363	= 51,94
C	11,340		C	11,580	
H	2,362		H	2,470	
O	3,779	hierzu der berechnete O		3,779	
	100,000			98,800	

b. Aetherselensaurer Baryt.

Die so äusserst leichte Zersetzbarkeit dieses Salzes setzt der Darstellung so grosse Schwierigkeiten entgegen, dass es mir bisher nicht gelungen ist, dasselbe in einem nur einigermassen reinem Zustande zu erhalten.

Wird eine wässrige Lösung des aetherselensauren Baryts, wie man sie leicht erhält wenn man ein Gemisch von Alkohol und Selensäure, nachdem mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt sättigt etc., unter die Glocke der Luftpumpe gebracht, so lässt sich, ohne dass Zersetzung stattfindet, leicht bis zu einem gewissen Punkt concentriren. Bei diesem Punkt angelangt, scheidet sich zunächst ein geringer Theil des Salzes als warzenförmige krystallinische Masse aus, kaum hat indessen diese Ausscheidung begonnen, so tritt auch schon bedeutende

---

gebrachte Lage von metallischem Kupfer zu reduziren und sie so für die Analyse unschädlich zu machen. Allerdings fand Reduction der selenigen Säure statt, wie man dieses leicht an dem grau-schwarzen Ueberzug, mit welchem sich das Kupfer durch Bildung von Selenmetall bekleidete, erkennen konnte. Diese Reduction ist indessen keineswegs vollständig. Dass dieselbe nicht vollständig war konnte ich leicht daran erkennen, dass beim Eintauchen, des vordern (dem Verbrennungsrohr zugekehrten) Theiles des Chlorcalciumsrohrs, in wässrige schweflige Säure eine deutlich wahrnehmbare Menge reduzirtes Selen auftrat.

[1]) Die zu der Berechnung angewandten Atomgewichte sind der neuesten Arbeit Dumas, Ann. d. Chem. Ph. Bd. 113 p. 20, entlehnt.

Zersetzung ein, die gesammte Flüssigkeit verwandelt sich in kurzer Zeit in einen weissen Brei von selensaurem Baryt und freier Selensäure etc. Mag man die Salzlösung durch Aetzbaryt alkalisch machen, oder durch hineingestellte Stückchen von kohlensaurem Baryt neutral zu erhalten suchen, man gelangt zu keinem bessern Resultat. — Ich habe die Luftpumpe durch einen Schwefelsäure-Exsiccator ersetzt, aber auch hierdurch das gewünschte Ziel nicht erreicht.

Wird jene warzenförmig krystallinische Salzmasse, die sich bildet, bevor die erwähnte Zersetzung des Salzes eintritt, in einen Exsiccator zum Trocknen gebracht, so wird sie im Verlauf von kaum einer Stunde völlig zersetzt. Noch rascher findet Zersetzung statt, wenn man zwischen Papier zu trocknen versucht. — Beim Erhitzen im Glasrohr liefert jene Salzmasse Alkohol, selenige Säure etc. Sie ist in Aether unlöslich, in wasserfreiem Alkohol schwer, in wasserhaltigem leichter, und in Wasser sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung hält sich an der Luft, ohne dass Zersetzung stattfindet, ziemlich lange, beim Erhitzen erleidet sie Zersetzung in der gewöhnlichen Weise.

c. Aetherselensaurer Strontian $\begin{matrix} C^4H^5,Sr \\ Se^2O^4 \end{matrix}\Big\}O^4$

Dieses ist unter allen von mir untersuchten Salzen das beständigste. Wird die wässrige Lösung, die man durch hineingestellte Stückchen von kohlensaurem Strontian neutral zu erhalten sucht, im luftverdünnten Raum concentrirt, so erhält man unter günstigen Umständen grosse tafelförmige Krystalle dieses Salzes. An der Luft ziehen dieselben bald Feuchtigkeit an, und erleiden dann in der gewöhnlichen Weise Zersetzung. Im luftverdünnten Raum, sowie über Schwefelsäure, hält sich dieses Salz einige Zeit (3 — 4 Stunden) anscheinend unverändert, später wird es indessen ebenfalls zersetzt. — Beim Erhitzen für sich erleidet das Salz jene Zersetzung, wie sie bereits oben für die wasserfreien aetherselensauren Salze hervorgehoben worden ist. — In Wasser sowie wässrigem Alkohol ist es leicht löslich, in absolutem Alkohol schwerer, in Aether unlöslich; die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Aether gefällt. Dieses gefällte Salz erleidet, sobald man es zu sammeln und zu trocknen versucht, ungemein rasche Zersetzung.

Die Analyse des möglichst getrockneten Salzes ergab nachfolgende Resultate:

0,309 Grm. liessen, nachdem durch Kochen mit Wasser und etwas Salpetersäure Zersetzung des Salzes bewirkt, nach dem Glühen 0,162 selensauren Strontian zurück.

0,523 Grm. mit salpeter- und kohlen-saurem Natron geschmolzen, gelöst, mit Salpetersäure übersättigt und durch salpetersauren Baryt gefällt, gaben 0,671 selensauren Baryt.

0,588 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,236 Kohlensäure. —

0,432 Grm. mit kohlensaurem Kalk gemischt und dann mittelst Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,092 Wasser.

Zusammenstellung.

Berechnet auf die Formel $SrSe^2C^4H^5O^8$			Gefunden		
SeO^3 = 58,972	(Selensaurer Stron-		SeO^3 = 58,230	(Selensaurer Stron-	
Sr O = 23,926	tian = 53,422		Sr O = 23,580	tian = 52,436	
C = 11,101			C = 10,942		
H = 2,312			H = 2,361		
O = 3,700	hierzu der berechnete	O = 3,700	O = 3,700		
100,000			98,813		

d. Aetherselensaurer Kalk.

Auf dieses Salz findet alles das Anwendung, was bereits vom Barytsalz gesagt worden ist. Es theilt mit jenem Salze die ungemein leichte Zersetzbarkeit, die dann auch hier verhindert dasselbe in einem für die Analyse brauchbaren Zustand zu erhalten.

e. Aetherselensaures Bleioxyd.

Dieses Salz gehört ebenfalls zu denen, die sich äusserst leicht zersetzen, doch ist es etwas beständiger als das Baryt- und Kalksalz, zuweilen gelingt es sogar, wenn die Concentration der wässrigen (durch kohlensaures Bleioxyd neutral erhaltenen) Lösung im Schwefelsäure-Exsiccator ausgeführt wird, das Salz in kleinen Schuppen krystallisirt zu erhalten. Versucht man dieselben, nachdem sie gesammelt, über

Schwefelsäure oder zwischen Fliesspapier zu trocknen, so tritt auch hier sehr rasche Zersetzung ein. Das Verhalten der wässrigen Lösung etc. ist dem der übrigen Salze durchaus analog.

f. Aetherselensaures Kupferoxyd.

Wird die wässrige Lösung dieses Salzes, die sich leicht durch Fällen des Baryt- oder Bleisalzes mittelst schwefelsauren, oder besser selensauren Kupferoxyds erhalten lässt, im luftverdünnten Raum concentrirt, so erhält man einen, aus kleinen fettig anzufühlenden Blättchen gebildeten, Krystallbrei. Durch Abgiessen der Mutterlauge und möglichst rasches Trocknen zwischen Fliesspapier gelingt es einen Theil dieses Salzes zu isoliren. Das so erhaltene Salz ist sowohl in wässrigem wie in absolutem Weingeist, in letzterm etwas schwerer, löslich, in Aether unlöslich. — Die weingeistige Lösung wird auf Zusatz von viel Aether zum Theil gefällt. Sowohl an freier Luft wie unter der Luftpumpe wird es bald zersetzt.

Das zwischen Fliesspapier möglichst getrocknete Salz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

0,465 Grm. des Salzes durch Kalilauge gefällt; der Niederschlag betrug nach dem Glühen 0,084 Kupferoxyd

0,376 Grm. des Salzes, mit salpetersaurem Baryt (nachdem die wässrige Lösung anhaltend gekocht) gefällt, gaben 0,187 selensauren Baryt.

Zusammenstellung.

	Berechnet auf die empirische Formel $CuSe^2C^4H^5O^8 + 4$ Aq.		Gefunden	
SeO^3	=	50,951	SeO^3 =	47,340
CuO	=	19,874	CuO =	18,064
C	=	9,592		
H	=	1,898		
O	=	3,197		
4 HO	=	14,388		
		100,000		

So wichtig nun auch speciell bei diesem Salze, die Ermittlung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts gewesen seyn würde, welche

allein genauen Aufschluss über die Abwesenheit oder Anwesenheit von Krystallwasser hätte geben können, so habe ich doch auf die Ausführung der Elementar-Analyse Verzicht leisten müssen, weil, wie sich schon aus dem Aeussern schliessen liess, das sorgfältig zwischen Papier getrocknete Salz, dennoch so viel Wasser mechanisch einschloss, dass voraussichtlich unrichtige Resultate erhalten worden wären.

Vergleicht man indessen die gefundene Menge Selensäure und Kupferoxyd mit der berechneten, so stimmen diese doch annähernd überein, und es kann demnach kaum zweifelhaft seyn, dass auch das aetherselensaure Kupferoxyd gleich dem aetherschwefelsaurem 4 At. Krystallwasser enthält. [1])

g. Aetherselensaures Silberoxyd.

Dieses Salz, dessen wässrige Lösung durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in der freien Aetherselensäure dargestellt wurde, habe ich gleich bei einem ersten Versuch in kleinen, netten, glänzenden, Krystallschuppen bekommen. Leider ist mir durch eigene Unvorsichtigkeit dasselbe verloren gegangen, und so viel Mühe ich mir seitdem auch gab, dasselbe wieder in gleicher Weise zu erhalten, so ist mir dieses doch nie gelungen; ich habe später nur eine aus einer Menge kleiner, rundlicher, krystallinischer Körner gebildete Salzmasse erhalten können.

Diese letztere Salzmasse zerfliesst an der Luft ungemein rasch zu einer stark sauern Flüssigkeit. Sie löst sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether ist sie unlöslich. Die Reactionen, welche die wässrige Lösung etc. gibt, sind die nämlichen, wie sie bereits früher von den aetherselensauren Salzen mehrfach hervorgehoben.

---

[1]) Siehe weiter unten pag. 41 Anmerk.

Isomorphe Mischungen

d e r

Aetherselensauren und aetherschwefelsauren Salze.

Da es mir nicht gelang, trotz der vielfahen Bemühungen, eines der aetherselensauren Salze in so gut, ausgebildeten Krystallindividuen zu erhalten, dass eine krystallographische Bestimmung derselben möglich gewesen wäre, die dann bei vergleichenden Untersuchungen der aetherselensauren und aetherschwefelsauren Salze darüber hätte Aufschluss geben können, ob auch zwischen diesen ganz analog zusammengesetzten Salzen Isomorphismus stattfinde, so wurde von mir versucht, durch die Darstellung gemischter Salze — der aetherschwefelsauren und aetherselensauren nämlich — die Isomorphie zu constatiren. — Wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, ist mir die Darstellung einiger dieser gemischten Salze gelungen. Ich theile hier zunächst nur die Resultate der Untersuchung des Strontian- und des Blei-Salzes mit; hoffe aber bald in den Stand gesetzt zu seyn über eine grössere Anzahl dieser gemischten Salze, mit deren genauen Untersuchung ich zur Zeit noch beschäftigt bin, ausführlich Mittheilung machen zu können. [1])

[1]) Hier sey beiläufig bemerkt, dass mir bereits auch die Darstellung des gemischten Kupfersalzes gelungen ist. Die quantitative Analyse ist

Aetherselenschwefelsaurer Strontian $= \begin{matrix} Sr, C^4H^5 \\ (SSe)^2 \end{matrix} \Big\} O^4$

Zur Darstellung dieses Salzes wurden die Lösungen des aetherselensauren und des aetherschwefelsauren Salzes, von annähernd gleicher Concentration, gemischt und unter die Glocke der Luftpumpe gebracht. Aus der gemischten Lösung schoss nach einiger Zeit eine aus ziemlich grossen Tafeln [1]) gebildete Krystallisation an. — Diese Krystallisation zeigte im Aeussern die grösste Aehnlichkeit mit dem aetherselensauren Strontian.

Das gemischte Salz unterscheidet sich von dem aetherselensauren Salz durch grössere, von dem aetherschwefelsauren hingegen durch geringere Beständigkeit. An der Luft zieht dasselbe allmählig Feuchtigkeit an, es zerfliesst und zersetzt sich hiernach sehr bald. Bei trockener Destillation treten im wesentlichen dieselben Producte auf, wie beim Erhitzen eines aetherselensauren, resp. aetherschwefelsauren Salzes. Das Verhalten der wässrigen Lösung ist ebenfalls dem der einzelnen Salze durchaus analog.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab folgende Resultate;

0,491 Grm. mit Schwefelsäure aus alkoholischer Lösung gefällt, gaben 0,236 schwefelsauren Strontian.

0,593 Grm. mit kohlensaurem Natron und etwas Salpeter geschmolzen, die Lösung des schwefelsauren, selensauren Natrons etc.

---

indessen noch nicht so weit vorgeschritten, um sie dieser Arbeit beifügen zu können. Ich führe dies hier an, weil es als Bestätigung, wenn es derselben überhanpt noch bedürfen sollte, dient, dass das aetherselensaure Kupferoxyd, wie zu erwarten stand, in der That 4 At. Krystallwasser enthält.

[1]) Ich habe mich vielfach bemüht Krystalle zu erhalten, die eine krystallographische Bestimmung ermöglichten, indessen ist es mir nie geglückt, so oft ich auch glaubte derartige gut ausgebildete Krystalle erhalten zu haben, so wurde mir doch stets von geübten Krystallographen die Versicherung, dass die fraglichen Krystalle wegen zu unvollkommener Ausbildung zur krystallographischen Bestimmung nicht tauglich seyen.

mit Salpetersäure übersättigt, durch salpetersauren Baryt gefällt, gaben 0,767 selensauren und schwefelsauren Baryt.

0,621 Grm. mit kohlensaurem Natron etc. geschmolzen, die Lösung mit Chorwasserstoffsäure stark übersättigt, anhaltend (2 — 3 Stunden) zum Kochen erhitzt, und mit Chlorbarium gefällt, gaben 0,479 schwefelsauren Baryt.

0,483 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,220 Kohlensäure.

0,309 Grm. mit kohlensaurem Kalk gemischt und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,078 Wasser.

Das Verhältniss der Selensäure zur Schwefelsäure entspricht in diesem Falle annähernd der Formel

$$\underset{\text{aetherselensaurer}}{3\,(Sr\,Se^2\,C^4\,H^5\,O^8)} + \underset{\substack{\text{aetherschwefelsaurer}\\ \text{Strontian}}}{5\,(Sr\,S^2\,C^4\,H^5\,O^8)}$$

Atomverhältniss.		Berechnet	Gefunden
8 Sr O	= 414,0	27,721	27,051
10 S O^3	= 400,0	26,833	26,500
6 Se O^3	= 382,5	25,621	24,938
32 C	= 192,0	12,860	12,422
40 H	= 40	2,806	2,802
8 O	= 64	4,286	4,286
	1492,5	100,000	97,999

Aetherselenschwefelsaures Bleioxyd $= \left.\begin{matrix} Pb, C^4 H^5 \\ (S\,Se)^2 O^4 \end{matrix}\right\} O^4 + 2\,HO$

Dieses Salz, welches ich durch Verdunsten der gemischten Lösungen im luftverdünnten Raum in ziemlich grossen tafelförmigen Krystallen erhielt, zeigt im Aeussern, die grösste Aehnlichkeit mit dem aetherschwefelsauren Bleioxyd. — Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, welcher die alkoholische Auflösuug theilweise fällt. Sowohl an freier Luft wie in verschlossenen Gefässen wird es rasch, noch weit rascher im Vacuum über Schwefelsäure zersetzt.

Die Analyse lieferte die folgenden Resultate:

0,544 Grm. durch Schwefelwasserstoff gefällt lieferten 0,242 Schwefelblei.

0,297 Grm. nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Natron etc. durch salpetersauren Baryt gefällt, lieferten 0,282 selensauren und schwefelsauren Baryt.

0,354 Grm. mit kohlensaurem Natron etc. geschmolzen, die Lösung mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure anhaltend zum Kochen erhitzt, lieferten 0,176 schwefelsauren Baryt.

0,432 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,137 Kohlensäure.

0,591 Grm. mit kohlensaurem Kalk gemischt, und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,150 Wasser.

Der einfachste Ausdruck, für das in diesem Salz gefundene Verhältniss, der Schwefelsäure zur Selensäure, entspricht annähernd der Formel

$$2(Pb\ Se^2\ C^4\ H^5\ O^8 + 2\,HO) + 3\ (Pb\ S^2\ C^4\ H^5\ O^8 + 2\,HO)$$

aetherselensaures- aetherschwefelsaures-Bleioxyd

Atomverhältniss.			Berechnet	Gefunden.
5 Pb O	=	557,5	42,000	41,488
4 Se O^3	=	255,0	19,201	19,643
6 S O^3	=	240,0	18,100	17,107
20 C	=	120,0	9,031	8,650
35 H	=	35,0	2,637	2,818
15 O	=	120,0	9,031	berechnet 9,031
		1327,5	100,000	98,737

Errata.

Pag. 15 Zeile 13 v. O. lies statt: „Andererseits fehlt es nicht“, „Andererseits fehlt es auch der Neuzeit nicht“ etc.